

石炭液化反応に及ぼす溶剤効果

著者	多賀谷 英幸
号	907
発行年	1987
URL	http://hdl.handle.net/10097/11856

氏 名	多 賀 谷 英 幸
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 62 年 6 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 55 年 3 月 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 前期 2 年の課程修了
学 位 論 文 題 目	石炭液化反応に及ぼす溶剤効果
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 松田 実 東北大学教授 天野 晃 東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 飯野 雅

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

石炭はエネルギー源もしくは炭素資源として長期的に安定供給が可能な天然資源である。この石炭利用技術の一つである石炭液化は、石炭を高温高压下で処理して石油代替物を直接的に供給することを目指したものである。石炭液化法は、石炭を直接水素化分解する直接液化法、タールから液化油を得る乾留法及び石炭をガス化してから炭化水素を合成する間接液化法に分類できる。これらの中で最も有望とされる直接液化法は、さらに溶剤抽出液化法と直接水素化分解法に分けることができる。溶剤抽出液化法は、後者よりも温和な条件で、溶剤の作用により石炭の反応し易い部分のみを液化する方法であり、水素消費量の低減がはかれるなど、より効率的な液化法である。しかしながら触媒添加をしないため、温度や圧力などの反応条件とともに、炭種及び用いる溶剤の性質が液化反応結果を大きく左右することになる。連続的な石炭液化プロセスでは、液化物から蒸留分別（分留）された液化物の一部が水素添加され、循環溶剤として再使用される。したがって循環溶剤の性質は、分留条件や水素添加条件によってコントロールされ得るパラメータである。このことは、液化反応における石炭と溶剤との反応、すなわち石炭液化反応における水素供与反応を中心とした溶剤の作用がより具体的に明らかになれば、溶剤の分留や水添条件をコントロールすることで、より効率的な石炭液化反応が可能となることを示している。しかしながら石炭同様、循環溶剤は複雑な化合物の集まりであるため、石炭と溶剤との化学的及び物理的な関与は十分に解明されておらず、

定量的な溶剤能力の見積もりは未だ十分でないのが現状である。そこで循環溶剤のモデルとして二成分からなる混合溶剤を用いて石炭液化反応を行い、溶剤間の反応が液化反応に及ぼす効果を明確にするとともに石炭モデル化合物を用いて液化溶剤の液化能力の定量化を行うことを目的とした。

第2章 石炭液化反応における炭種及び反応条件の影響

石炭の液化反応性は炭種によって大きく異なるため、液化溶剤の検討を行う前に石炭の反応性の違いを明確にし用いる炭種を特定しておく必要がある。そのため炭素含有量の大きく異なった6炭種（炭素含有量 69.8%～85.9%）の液化反応を tetralin 中種々の液化条件で系統的に行い、転化率、液化物収率及び液化物の構造に対する反応条件の影響を重回帰分析法を用いて明らかにした。重回帰分析法での計算値と実験値は非常に良く一致し、重回帰分析法が石炭液化反応の解析に非常に有用であることがわかった。また液化物及び液化残さを液化条件でさらに処理した再処理法では、6炭種をその液化機構の違いから Type I および Type II に分類できた。炭素含有量の小さい Type I の石炭液化物の構造は、反応条件に強く依存し、転化率の増大とともに芳香族性炭素指数は大きくなった。一方 Type II の石炭液化物の構造は液化条件の変化に対してほとんど変化がなかった。また Type I の石炭である炭素含有量の小さい Yallourn 炭や Taiheiyo 炭の転化率は溶剤である tetralin からの移動水素量に強く依存した。このことから以後炭素含有量の小さい Yallourn 炭及び Taiheiyo 炭を用いることとした。

第3章 循環溶剤構成成分を混合溶剤として用いた石炭液化反応

循環溶剤中には水素移動反応への関与が期待される多くの化合物が含有されている。水素供与能の高い tetralin にこれら多環芳香族化合物である fluorene や phenanthrene を混合して 400℃ で液化反応を行った。その結果、これら多環芳香族化合物を混合した場合には、1-methylnaphthalene を混合した場合よりも高い転化率が得られた。特に fluorene を混合した場合には条件によっては、tetralin 単独よりも高い転化率となった。Phenanthrene は tetralin から水素を奪い水素供与能の高いヒドロ芳香族化合物となって石炭に水素を与え、phenanthrene に戻った。一方、fluorene 単独溶剤での液化反応では、fluorene の二量体が確認された。これは fluorene が石炭に水素を供与していることを示している。Tetralin が naphthalene に変化する脱水素反応は、fluorene との混合で促進されていることから、fluorene が石炭フラグメントに水素を引き抜かれた後 tetralin より水素を引き抜いていることがわかった。このような fluorene や phenanthrene の働きは水素転移剤として考えることができる。一方循環溶剤中にかなり含有されている n-パラフィンの tetralin への混合は転化率に対して阻害であった。Tetralin が水素を放出する反応が n-パラフィンの混合で阻害されており、n-パラフィン は tetralin から石炭への連鎖的な水素移動反応を阻害した。

第4章 混合溶剤による水素移動反応の促進

前章の結果から水素転移剤により tetralin の脱水素反応が促進され石炭転化率を向上させたことがわかったことから、活性なメチレン水素を有する indene や硫黄など、tetralin からの脱水素反

応を促進し得る化合物を tetralin に混合し液化反応を行った。Indene との混合では、石炭転化率に対し明確な相乗効果が得られた。メチレン水素の放出は確認できなかったが、他の水素が放出され生成したラジカルが tetralin から水素を引き抜くという水素運搬体の役割を Indene オリゴマーが行っていることが確認された。一方、1-olefin, dibenzylether, benzophenone は、tetralin からの脱水素反応は促進したが、水素消費を起こし、混合は阻害であった。硫黄を混合した場合には硫化水素が水素転移剤として働き、tetralin に混合することで10%以上の転化率上昇が確認された。

第 5 章 混合溶剤による飽和化合物の活性化

循環溶剤中には、水素含有量は大きい、水素供与能は小さい化合物がかなり存在している。Indene オリゴマーは非水素供与性溶剤である decalin から水素を引き抜くことがわかったことから、非水素供与性溶剤である decalin に indene を混合し液化反応を試みた。その結果、indene は decalin の水素を有効利用し、石炭転化率には混合による明確な相乗効果が確認された。水素含有量は大きい同様に水素供与能が小さい n-パラフィンに対して indene を混合させて液化反応を試みたが、tetralin に混合した場合と同様阻害効果が観察された。n-パラフィンが indene オリゴマーの水素を消費するとともに、連鎖的な水素移動反応を切っていることがわかった。

第 6 章 溶剤特性と石炭転化率

溶剤からの水素供与反応の促進及び阻害が石炭転化率の促進及び阻害に直結したことから、溶剤の液化能力を定量化するため、混合溶剤の水素供与能の測定を試みた。石炭の架橋結合はメチレン結合やエーテル結合で代表されるが、石炭モデル物質としてこれら結合を有する dibenzyl, dibenzylether 及び phenol 樹脂の分解反応を種々の溶剤中で試みた。分解は用いた溶剤に強く依存したが、石炭液化結果との対応づけはできなかった。これは用いたモデル化合物が溶剤による誘発分解作用を受けるためであり、誘発分解を引き起こす能力と水素供与能力との間には良い相関関係はないためである。このため溶剤からの水素移動反応のみを観察するため、水素受容能力が高い三環の多環芳香族化合物である anthracene を石炭モデルとして用い、溶剤からの水素移動で生成した dihydroanthracene の量を水素供与能の目安とした。第 3 章から第 5 章での二成分混合溶剤を用いた液化反応での傾向は、これら混合溶剤の水素供与能力の傾向と良く一致した。さらに、anthracene を石炭モデルとして用いた評価法の有用性を確かめるため、循環溶剤のモデルとして作製した26種類の水添アントラセン油への適用を試みた。水添アントラセン油を用いた場合の石炭転化率は、一般的な溶剤特性である水素含有量や窒素含有量などの相関は無かったが、水素供与能と石炭転化率の間には、相関係数 0.90 以上という良い一致が見られ、非常に実用的な測定法である事が明らかになった。なお水素供与能が 0.20 以上では、Taiheiyu 炭の転化率はほぼ80%で大きな差は無い。これは80%という転化率がこの反応条件における Taiheiyu 炭の限界転化率であることを示している。

第 7 章 総 括

石炭間の反応性の違いを定量化するのに、重回帰分析法は非常に有用な方法であることがわかった。水素供与性溶剤である tetralin に、水素転移剤である fluorene, phenanthrene, indene または硫黄を混合することで石炭転化率に相乗効果が得られ、溶剤を混合することによる水素供与反応の促進及び阻害が石炭液化転化率の促進及び阻害と直接的に関係した。混合溶剤の水素供与能は anthracene を石炭モデルとした測定法で精度良く見積もることができ、循環溶剤のモデルとして用いた水添 anthracene 油の水素供与能力と石炭転化率との間には良い関係があった。この anthracene を用いた液化溶剤能力の算出法は、循環溶剤にも十分適用が可能であることがわかった。

審 査 結 果 の 要 旨

石炭はエネルギー源及び炭素資源として長期的に安定供給が可能な天然資源である。本研究は、石炭を炭素資源として利用する石炭液化において、比較的温和な条件下で石炭構成成分の中から溶剤と反応し易い部分のみを液化させる溶剤抽出液化法における溶剤の効果、とくに溶剤からの水素原子供与能と液化率の関係をモデル化合物を用いて研究したもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、溶剤抽出液化における石炭の反応性の差を、液化パラメータに温度、時間、初圧を用いて決定した重回帰式の係数と石炭の転化率、SRC収率、芳香族性炭素指数との関係で考察し、溶剤効果の研究には炭素%の小さい太平洋(T)炭とYallourn(Y)炭を用いることが最適であると結論している。これは有用な知見である。

第3章ではT炭とY炭を用い、液化率を液化反応の循環溶剤に含まれているナフタリンやフェナントレンと水素供与性溶剤であるテトラリンとの各混合溶剤系で詳細に研究し、フルオレンがすぐれた混合溶剤成分である理由を、石炭との反応で生じるフルオレンなどの溶剤分子のフリーラジカルの共鳴安定化エネルギーを基に考察している。これは石炭液化の反応性を推論する上で重要な成果である。

第4章では、テトラリンの役割を明確にすることを目的として、溶剤分子のラジカルとしての反応が既知のインデンをテトラリンとの混合溶剤成分に選び、検討している。この場合の石炭液化率の著しい増加は、テトラリンの水素原子がインデンのオリゴメリゼーションの各段階ごとに供与されるためであると結論している。

第5章では循環溶剤中に含まれている飽和化合物の影響を検討するために、テトラリンの飽和化合物であるデカリン及びn-パラフィンを用い、石炭の構造単位モデル化合物としてアントラセンを選んで検討した結果について述べている。

第6章では、液化の循環溶剤のモデルとして26種類の水添アントラセン油を合成し、T炭とY炭について液化率とこれらアントラセン油の水素含有量及び水素供与能との相関関係について研究している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、石炭の溶剤抽出液化における溶剤の役割、とくに石炭のラジカルへの溶剤からの水素原子供与能と液化率との関係を研究したもので、石炭化学及びその工業の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。